

ITO/TiO₂ 纳米管阵列复合材料的可见光催化性能

王梦桃¹, 索军¹, 方东¹, 易健宏¹, 刘意春¹, Olim RUZIMURADOV²

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650031; 2. 塔什干都灵工业大学, 塔什干 100095, 乌兹别克斯坦)

摘要: 光催化以其反应条件温和、能直接利用太阳能转化为化学能的优势, 而备受科研人员的关注。如何拓展光谱吸收范围及阻止光生“电子-空穴”复合, 是目前光催化研究领域的热点。本工作通过阳极氧化制备出非晶 TiO₂ 纳米管(TiO₂NTs), 利用机械液压法将熔融锡合金压入非晶 TiO₂ 中, 得到 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs, 再经高温煅烧后得到 ITO/TiO₂NTs 复合材料。实验对比了 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 与 ITO/TiO₂NTs 对去除水溶液中亚甲基蓝的光催化性能, 在 180 min 光照下, ITO/TiO₂NTs 的降解效果最佳, 降解效率达 96.14%。利用紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)研究了 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的光吸附性能, ITO/TiO₂NTs 的吸光度最强。结合瞬态光电流响应、光电流密度电势、电化学阻抗谱和 Mott-Schottky 测试结果可知, ITO/TiO₂NTs 比 TiO₂NTs 具有更高的电荷转移能力和供体密度, 抑制了空穴和电子的复合, 从而增强光电化学性能。经过五次循环后, ITO/TiO₂NTs 的降解效率保持在 90.28%。自由基捕获实验结果表明, •O₂⁻和•OH 是光催化降解的主要活性物质。

关键词: 二氧化钛; ITO; 纳米管阵列; 亚甲基蓝; 机械液压法

中图分类号: O643 文献标志码: A

Visible-light Catalytic Performance of ITO/TiO₂ Nanotube Array Composite

WANG Mengtao¹, SUO Jun¹, FANG Dong¹, YI Jianhong¹, LIU Yichun¹, Olim RUZIMURADOV²

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Turin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent 100095, Uzbekistan)

Abstract: Photocatalysis has received extensive attention due to its advantages of mild reaction conditions and direct conversion of solar energy to chemical energy. Improving the solar absorption range and reducing the recombination of photo-generated “electron-hole” pairs are the hot topics in the field of photocatalysis. In this work, the amorphous TiO₂ nanotube arrays (TiO₂NTs) were prepared by anodic oxidation, and indium-tin (In-Sn) alloy was pressed into the amorphous TiO₂NTs by a mechanical hydraulic method to make In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs, then the In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs were annealed in air to obtain indium tin oxide (ITO)/TiO₂NTs. The photocatalytic properties of the obtained TiO₂NTs, In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs and ITO/TiO₂NTs on the removal of methylene blue in aqueous solution were studied and compared. After 180 min visible light irradiation, the degradation efficiency of the ITO/TiO₂NTs reaches 96.14%. The applying UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) to explore the optical adsorption abilities of the samples shows

收稿日期: 2023-04-11; 收到修改稿日期: 2023-06-15; 网络出版日期: 2023-06-25

基金项目: 科技部重点专项(中国: 2021YFE0104300, 乌兹别克斯坦: MUK-2021-45)

Key Special Projects of the Ministry of Science and Technology (China: 2021YFE0104300, Uzbekistan: MUK-2021-45)

作者简介: 王梦桃(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: m19988568478@163.com

WANG Mengtao (1998-), female, Master candidate. E-mail: m19988568478@163.com

通信作者: 方东, 教授. E-mail: fangdong@kust.edu.cn

FANG Dong, professor. E-mail: fangdong@kust.edu.cn

the strongest absorbance of ITO/TiO₂NTs. Combining the results of transient photocurrent responses, photocurrent density-potential, electrochemical impedance spectroscopy, and Mott-Schottky plots, the ITO/TiO₂NTs have higher charge transfer capability and donor density than do other samples, which can reduce the recombination of holes and electrons, thus improving the visible-light catalytic performance. After five cycles, the degradation rate of the ITO/TiO₂NTs still maintains 90.28%. Results of free radicals trapping experiments reveal that $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$ are the main active substances for the photocatalytic degradation.

Key words: titania; ITO; nanotube array; methylene blue; mechanical hydraulic method

二氧化钛(TiO₂)具有无毒、不溶于水、亲水和抗光腐蚀等优点,在光催化领域受到广泛关注。合成 TiO₂ 的方法有阳极氧化法^[1]、溶胶-凝胶法^[2]、沉淀法^[3]、水热法^[4]、溶剂热法^[5]、化学气相沉积法^[6]、物理气相沉积法^[7]和电沉积法^[8]等。不同合成方法得到的 TiO₂ 纳米材料的形状、尺寸等不同,随着 TiO₂ 纳米材料的尺寸、形状和晶体结构的变化,材料表面稳定性也会发生变化。在加压或加热条件下 TiO₂ 不同相之间发生转变也会使其尺寸发生变化。TiO₂ 的带隙能量(E_g)为 3.2 eV^[9], TiO₂ 的紫外区光吸收占太阳光谱中的比例较小,对其结构进行改性和复合可以提高其光催化性能^[10]。一种策略是控制 TiO₂ 的晶体尺寸、暴露晶面、形貌微结构等,另一种策略是掺杂不同过渡金属阳离子、非金属元素或复合其他半导体材料,使其光响应从紫外光区拓展到可见光区,从而提高 TiO₂ 的光催化效率^[11-12]。

氧化铟锡(ITO)作为一种直接、宽带隙($E_g=3.4\sim 4.3$ eV)的半导体材料,导电率高、可见光透过率良好,在生物传感器、微激光器、光电器件和光催化等方面有重要应用^[13]。ITO 具有显著的亚带隙缺陷,可以吸收可见光区域的光,也可以捕获光生电子和空穴,从而增强光催化活性^[14]。但由于光催化性能的提高有限,ITO 需要与其他半导体催化材料耦合。Wei 等^[15]制备了一种新型 In₂O₃/ZnO 分级复合材料,提高了其对甲基橙(MO)光催化降解活性。另外,ITO

是一种可能替代等离子体激元(SPR)的材料,在近红外区域具有可调的 SPR 频率,有望拓宽 TiO₂ 对红外的吸收带^[16-17]。如 Huang 等^[18]制备的 n-n 型 ITO@TiO₂ 纳米复合材料具有良好的催化性能,原因在于 ITO 在近红外区的表面等离子体共振产生“热”电子从 TiO₂ 转移到 ITO 上,从而提高了其光催化活性。然而, TiO₂ 复合材料现有的合成方法主要有水热法、电沉积法和共沉淀法等^[19-21],难以控制复合材料结构、尺寸和组成。

本工作通过阳极氧化法制备出非晶 TiO₂ 纳米管阵列模板,利用机械液压法将铟锡合金熔融压入到 TiO₂ 纳米管中,得到 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs。采用的机械液压法流程短,可精准控制合金尺寸。再将所得样品在空气中煅烧得到 ITO/TiO₂NTs。对比 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 样品光催化去除水溶液中有机阳离子染料(亚甲基蓝(MB))的性能。通过对样品进行理化性质表征、光电化学(PEC)性能检测和捕获剂实验,详细探讨了具有良好催化性能的 ITO/TiO₂NTs 复合材料的光催化机理。

1 样品制备

1.1 TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的制备

TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的合成过程如图 1 所示。

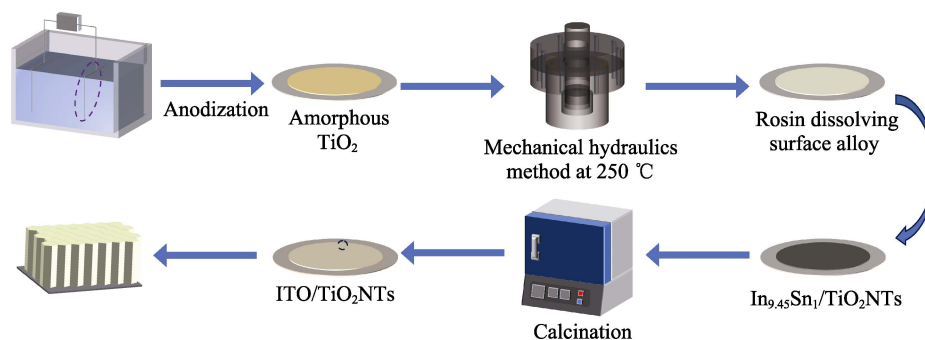


图 1 ITO/TiO₂NTs 的合成过程图

Fig. 1 Synthesis schematic diagram of ITO/TiO₂NTs

首先采用两次阳极氧化法制备高度有序的非晶 TiO₂NTs, 具体制备过程: 先将钛箔切成圆盘(ϕ 19 mm), 使用去离子水和乙醇超声清洗 30 min, 烘干备用。电解液由 0.068 mol/L NH₄F-0.02% H₂O-99.98% 乙二醇(体积分数)组成, 以钛箔为阳极, 铂电极为对电极, 在 60 V 恒压下持续 3 h。氧化后将钛箔浸泡在水中 10 min, 然后用吹风机吹干, 去除表面黄色 TiO₂层。随后在相同的条件下进行二次阳极氧化。将经过两次氧化后的钛箔在乙醇中超声 5 min, 再用乙醇冲洗 3~5 次, 并在 60 °C 下干燥 12 h 得到非晶 TiO₂NTs, 随后在 450 °C 的马弗炉中煅烧 3 h 得到锐钛矿型的 TiO₂NTs(记为 TiO₂NTs)。

ITO/TiO₂NTs 样品的合成, 首先将铟(In)和锡(Sn)以 9.45 : 1 的比例在真空条件下加热到 300 °C 熔炼成合金, 随后将 In-Sn 合金置于直接制备的非晶 TiO₂ 纳米管阵列上, 通过机械液压装置将合金压入纳米管中, 工作温度为 250 °C, 压入合金后使用熔融的松香去除样品表面多余的 In-Sn 合金, 在用乙醇超声溶解样品表面残余的松香, 随后用乙醇冲洗 3~5 次, 并在 60 °C 下干燥 12 h 得到 In_{9.45}Sn₁-非晶 TiO₂NTs(记为 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs)。将得到的 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 在马弗炉中 450 °C 煅烧 3 h 得到 ITO-锐钛矿型 TiO₂NTs(记为 ITO/TiO₂NTs)复合材料。

1.2 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 光阳极的制备

先用去离子水和乙醇超声清洗购买的 ITO 玻璃板, 烘干备用。将制备的复合材料置于玛瑙研钵中磨成粉末, 再分别取 10 mg 制备的 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 粉状样品, 与 50 μ L 20% Nafion 溶液和 450 μ L 乙醇, 超声分散 30 min, 随后磁力搅拌 24 h。取出 20 μ L 溶液滴在 ITO 玻璃板上(工作面积 4 cm²), 在 60 °C 下加热 12 h, 得到 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 光阳极。

1.3 光催化降解试验

取 10 mg 粉末状样品放置在 100 mL MB 水溶液(10 mg/L)中, 溶液暗反应 30 min 达到吸附平衡, 在模拟可见光照射下每隔 30 min 取出 4 mL 上清液, 随后使用紫外-可见分光光度计测量溶液的吸光度。

1.4 电荷转移跟踪实验

根据文献报道^[22-23], 以 H₂PtCl₆ 和 Pb(NO₃)₂ 为前驱体, 在 ITO/TiO₂NTs 表面分别光沉积质量分数 1.0% Pt 和 PbO₂。Pt 纳米颗粒光沉积: 将 ITO/TiO₂NTs(5 mg)分散在含有一定量 H₂PtCl₆ 的 20% 甲醇水溶液(体积浓度)中, 然后用 300 W 氙灯照射悬浮液, 使用循环冷却水和冰袋将反应温度维

持在 1 °C。沉积 2 h 后, 过滤悬浮液得到沉积物, 用去离子水洗涤 3 次, 60 °C 干燥。PbO₂ 的光沉积实验中采用 0.1 mol/L 的 NaIO₃ 水溶液作为电子牺牲剂, 其他处理步骤类似于 Pt 纳米颗粒沉积^[24]。

2 结果与讨论

2.1 结构与组成

图 2 为煅烧前后的 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的 XRD 图谱。直接制备的 TiO₂NTs 经煅烧后转变为锐钛矿型 TiO₂(PDF#71-1166), 图中出现的 Ti 峰来自 Ti(PDF#44-1294)基体。

In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 在 $2\theta=32.9^\circ$ 、 39.1° 、 54.4° 、 67.0° 处的衍射峰, 分别对应于金属 In (PDF#85-1409)的 (101)、(110)、(112)、(211)晶面。合金中 Sn 的含量占 9.57%, 来自金属 Sn(PDF#86-2266)的衍射峰不明显。In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 经过煅烧后, In 与 Sn 的衍射峰消失。与 TiO₂NTs 和 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 相比, ITO/TiO₂NTs 在 $2\theta=17.5^\circ$ 、 21.5° 、 34° 、 51.0° 和 60.6° 处的衍射峰, 分别对应于氧化铟(In₂O₃, PDF#06-0416)的(200)、(211)、(222)、(400)、(440)和(622)晶面, 没有发现 SnO₂的衍射峰, 这可能是因为 In 和 Sn 原子的半径接近, 不会明显改变晶体结构^[25]。

X 射线光电子能谱分析(XPS)用于检测样品的组成、化学价态和内部缺陷。在 Ti2p 光谱(图 3(a))中, 位于 459.1 和 464.6 eV 的两个显著峰分别归属于 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 的 Ti⁴⁺价态^[26]。图 3(b)中 ITO/TiO₂NTs 的 In3d 在 444.8 和 452.3 eV 处的两个峰与 ITO 中与氧结合的 In3d_{5/2} 和 In3d_{3/2} 一致^[27]。In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 的 In3d 光谱可以解释为两

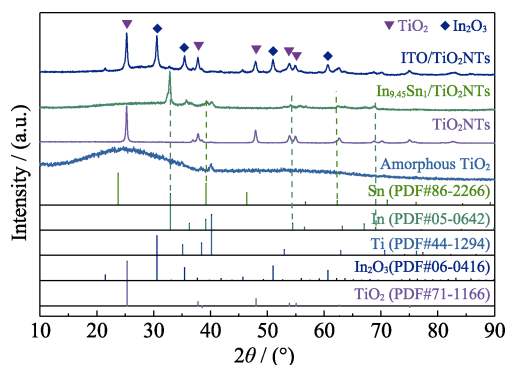


图 2 直接制备的 TiO₂NTs(非晶 TiO₂NTs)、450 °C 煅烧得到的 TiO₂NTs(TiO₂NTs)、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the as-prepared TiO₂NTs (amorphous TiO₂NTs), TiO₂NTs after calcined at 450 °C (TiO₂NTs), In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs and ITO/TiO₂NTs

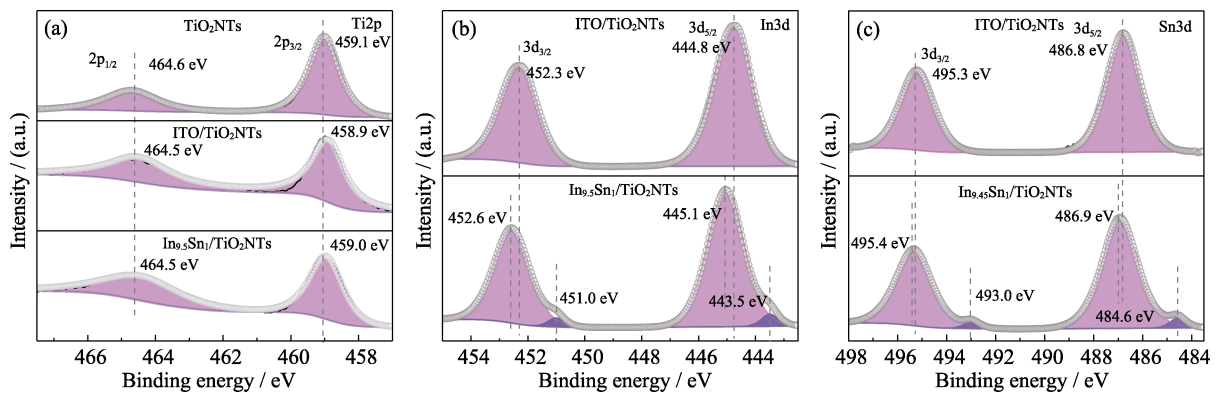


图 3 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 样品的 XPS 图谱
Fig. 3 High resolution XPS spectra of In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs and ITO/TiO₂NTs
(a) Ti2p; (b) In3d; (c) Sn3d

组双峰, 其中在 443.5 和 451.0 eV 处的峰来自于金属 In, 而在 445.1 和 452.6 eV 处的峰来自于表面的 In-O^[28]。图 3(c)中 ITO/TiO₂NTs 的 Sn3d 光谱为一组对称双峰, 486.8 和 495.3 eV 归属于 SnO₂ 中的 Sn⁴⁺^[29]。In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 中 Sn3d 光谱可以分解为两组双峰, 其中比较明显的峰位于 486.9 eV(Sn3d_{5/2})和位于 495.4 eV(Sn3d_{3/2})。另一组位于 484.6 和 493.0 eV 的小峰, 分别归属于金属 Sn 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2}^[30]。另外, 由于 XPS 检测样品表面原子的状态, 检测深度常小于 5 nm, 纳米尺寸的 In、Sn 在空气中极易氧化, 所以 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 样品中 In、Sn 多为氧化态。

2.2 形貌表征

利用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征 TiO₂NTs, In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的形貌与结构。图 4(a)清楚地显示蜂窝状结构的 TiO₂NTs, 直径约 100 nm。从图 4(b, d)可以看出, 通过机械液压将 In-Sn 合金压入到了非晶 TiO₂ 纳米管中。图 4(c, e)显示 ITO/TiO₂NTs 的形貌和结构与 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 基本一致, 表明煅烧不会影响 TiO₂ 的结构。图 4(f)显示了(e)图中所选区域的高分辨 TEM 照片。图 4(f₁, f₂)是图 4(f)中区域 1 和 2 相对应的快速傅里叶变换图像和样品相对应的晶面间距, 其中锐钛矿型 TiO₂NTs 的(101)晶面和 In₂O₃ 的(411)晶面的面间距分别为 0.352 和 0.239 nm, 这与 XRD 结果一致。

2.3 光学性质

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)用来测定样品的光学性质。图 5(a)中通过 UV-Vis DRS 分析了 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的光学性质。由于 ITO 的存在, 在 300~800 nm 范围内, ITO/TiO₂NTs 样品的吸光度最强。

通过 Tauc 方程计算材料的带隙^[31]:

$$(ah\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

其中, A 为比例常数, α 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 是光的频率, E_g 是一个与材料有关的物理量(即带隙能量值), n 对于间接带隙半导体是 2, 对于直接带隙半导体是 1/2。图 5(b)显示了 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的 Tauc 图($(ah\nu)^2$ vs. $h\nu$), 能量带隙通过外推 $[(ah\nu)^2=0]$ 的线性部分来计算。TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的 E_g 分别为 3.11、2.85 和 2.69 eV。ITO/TiO₂NTs 的窄带隙使其在可见光照射下具有较高的可见光利用率, 促进了其对有机污染物的光催化降解性能^[32]。

2.4 光催化性能

先将样品在黑暗中放置 30 min, 使光催化剂与 MB 之间建立吸附-解吸平衡, 随后打开氙灯进行光催化实验。MB 水溶液的光吸收最大值在 664 nm 处(归因于共轭结构)^[33]。TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的光催化降解的结果如图 6(a)所示。可以观察到, 在 180 min 的光催化过程中, ITO/TiO₂NTs 降解 MB 的能力优于纯 TiO₂NTs 和 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs, 光照 180 min 后 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 对 MB 的降解效率分别为 72.26%、81.62%和 96.14%。在光反应(不加催化剂)和暗吸附(不加光照)的对照实验中, 可排除材料吸附的影响。

为了进一步研究光催化过程, 采用伪一级动力学模型拟合降解数据, $-\ln(C/C_0)=kt+a$, 其中 k 为速率常数, C_0 和 C 分别为初始和反应一定时间(t)内 MB 的浓度^[34-35]。从图 6(b)中可以看出, ITO/TiO₂NTs 的速率常数 k 为 0.0174 min^{-1} , 大于 TiO₂NTs(0.0069 min^{-1})和 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs(0.0092 min^{-1})的速率常数, ITO 有效促进了 MB 的光催化降解。利用循环试验

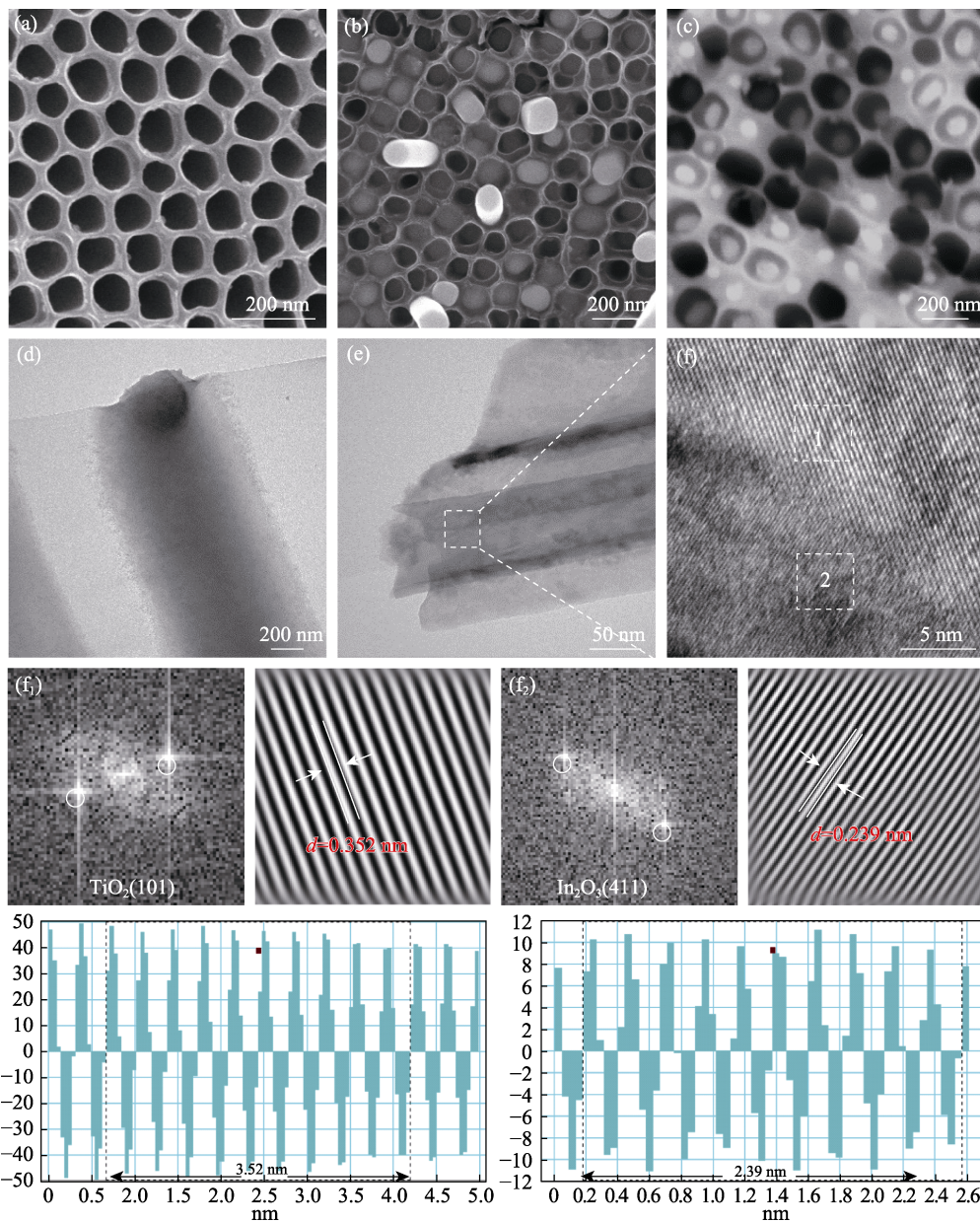


图 4 (a~c)TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的 SEM 照片, (d, e)In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的 TEM 照片, (f)是(e)中红色虚线框区域的放大图, (f₁)和(f₂)是(f)中区域 1 和 2 相对应的快速傅里叶变换图像和样品相对应晶面间距

Fig. 4 (a~c) SEM images of TiO₂NTs, In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs and ITO/TiO₂NTs; (d, e) TEM images of In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs and ITO/TiO₂NTs; (f) HRTEM image recorded at the red dotted box region in (e); (f₁, f₂) Fast Fourier Transform images and interplanar spacing images of sample in the regions 1 and 2 of (f), respectively

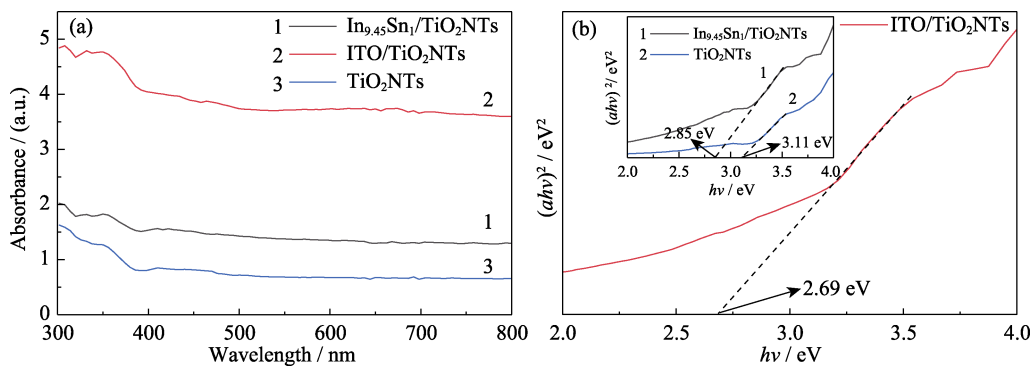


图 5 (a)紫外-可见漫反射光谱和(b)使用 Tauc 图计算样品的带隙

Fig. 5 (a) UV-Vis DRS spectra and (b) band gaps of the samples calculated using Tauc plots

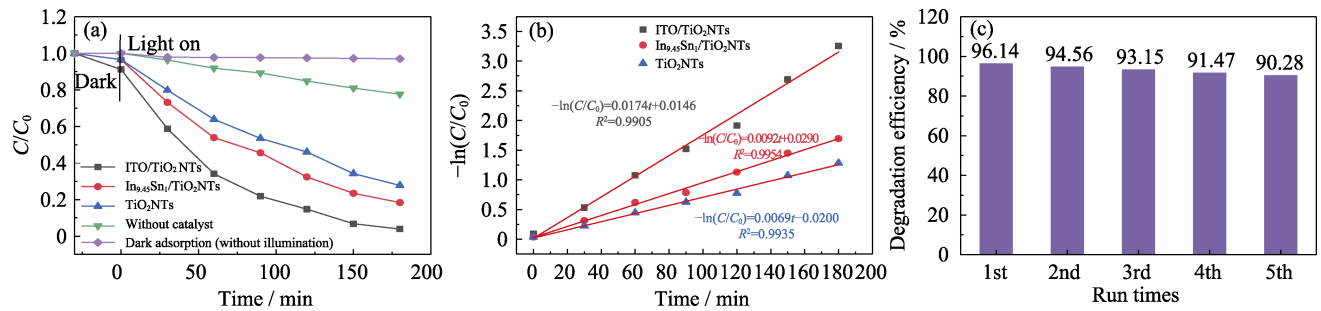


图 6 (a) TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 对 MB 的光催化降解性能, (b)降解 MB 的伪一级动力学拟合, (c)循环光降解 MB 的 ITO/TiO₂NTs 光催化剂的光稳定性测试

Fig. 6 (a) Photocatalytic degradation of MB by TiO₂NTs, In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs and ITO/TiO₂NTs; (b) Pseudo-first-order kinetic plots of MB photodegradation; (c) Photostability tests over ITO/TiO₂NTs photocatalyst for the cycling photodegradation of MB

评价了 ITO/TiO₂NTs 光催化剂的光稳定性, 图 6(c) 显示了 ITO/TiO₂NTs 五次循环的 MB 降解效率, 第五次降解效率为 90.28%, 其光催化能力没有明显下降。

2.5 光电化学性能

实验测试了 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 电极在 300 W 氙灯照射下的瞬时光电流密度-时间曲线(*i-t*)、光电流密度-电位曲线(*J-V*)、电化学交流阻抗谱(EIS)和莫特-肖特基曲线(M-S)。在可见光照射下偏置电压为 0.2 V 时, 测试样品的 *i-t* 曲线, 结果如图 7(a)所示。所有样品的光电流均呈现瞬时增加的趋势, 在六个开/关光循环周期内保持稳定。可以看出 ITO/TiO₂NTs 具有最高的光致电流密度, 达到 2.19 μA·cm⁻², 是 TiO₂NTs 的 2.17 倍, In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 的 1.71 倍。由 *J-V* 曲线(图 7(b))可以看出, TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 电极在 2.76 V(vs. RHE)下的光电流密度分别为 0.53、0.012 和 1.27 mA·cm⁻²。与 TiO₂NTs 和 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 光阳极相比, ITO/TiO₂NTs 的光电流密度呈现出升高的趋势, 说明 ITO 可以有效提高 TiO₂ 的 PEC 活性。

为了研究光催化剂在三电极中的界面电荷转移, 对光阳极进行了 EIS 测量, 测试频率从 100 kHz 到 0.01 Hz, 光照条件 300 W 氙灯, 结果如图 7(c)所示, 插图为其等效电路图。其中 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的 EIS 图谱均由中高频区域和低频区域两个半圆组成, 中高频区第一个半圆对应表面膜电阻, 低频区第二个半圆对应的是电极/电解液界面的电荷转移电阻^[36-38]。与 TiO₂NTs 和 In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 相比, ITO/TiO₂NTs 的两个半圆最小, 证明 ITO 提高了 ITO/TiO₂NTs 光阳极的电荷转移能力, 减少了空穴和电子的复合, 从而使光电流得到增强^[39]。

在光照条件下, 固定频率 100 kHz, 测试收集了

阻抗-电位数据, 经过计算得到 M-S 曲线, 如图 7(d) 所示。图谱中曲线接近线性部分的斜率为正, 表明样品是 n 半导体。通过该曲线可以进一步计算出光电极的平带电位(*V*_{FB})和载流子密度(*N*_D), 其中 *V*_{FB} 是将每条曲线的切线延伸至 X 轴, 在 X 轴上所得的截距, ITO/TiO₂NTs 的 *V*_{FB} 往正向偏移意味着带边缘的弯曲减小, 促进光电子分离和转移。*N*_D 则可以通过下面的公式计算^[40]:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \right) \left[V - V_{FB} - \frac{K_B T}{e} \right] \quad (2)$$

$$N_D = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0} \right) \left[\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} \right]^{-1} \quad (3)$$

其中, *C* 代表空间电荷层的电容, *e* 是电子电荷量 (1.6×10⁻¹⁹ C), ϵ_0 是半导体的真空介电常数 (8.85×10⁻¹² F/cm), ϵ 表示锐钛矿型 TiO₂ 的相对介电常数(48), $d(1/C^2)/dV$ 是图中每条曲线接近线性部分的斜率^[41]。代入计算, 得到 TiO₂NTs、In_{9.45}Sn₁/TiO₂NTs 和 ITO/TiO₂NTs 的 *N*_D 值分别是 1.35×10²²、6.19×10²² 和 1.29×10²³ cm⁻³。半导体中电子迁移效率与 *N*_D 相关, *N*_D 越高, 电子迁移效率越高。通过电化学性能可知, ITO 使 ITO/TiO₂NTs 具有比 TiO₂NTs 更高的供体密度, 有利于提高其光电化学性能。

2.6 光催化机理

光催化降解是通过催化过程中产生的活性物质进行的, 在光催化体系中添加活性物质捕获剂, 可以探究催化剂对污染物的降解机理。分别加入异丙醇(IPA)作为羟基自由基(·OH)捕获剂, 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)作为空穴(h⁺)捕获剂, 氮氧自由基哌啶醇(Tributyl phosphate)作为超氧阴离子自由基(·O₂⁻)捕获剂进行捕获实验, 捕获剂浓度为 1 mmol/L, 结果如图 8 所示。ITO/TiO₂NTs 的

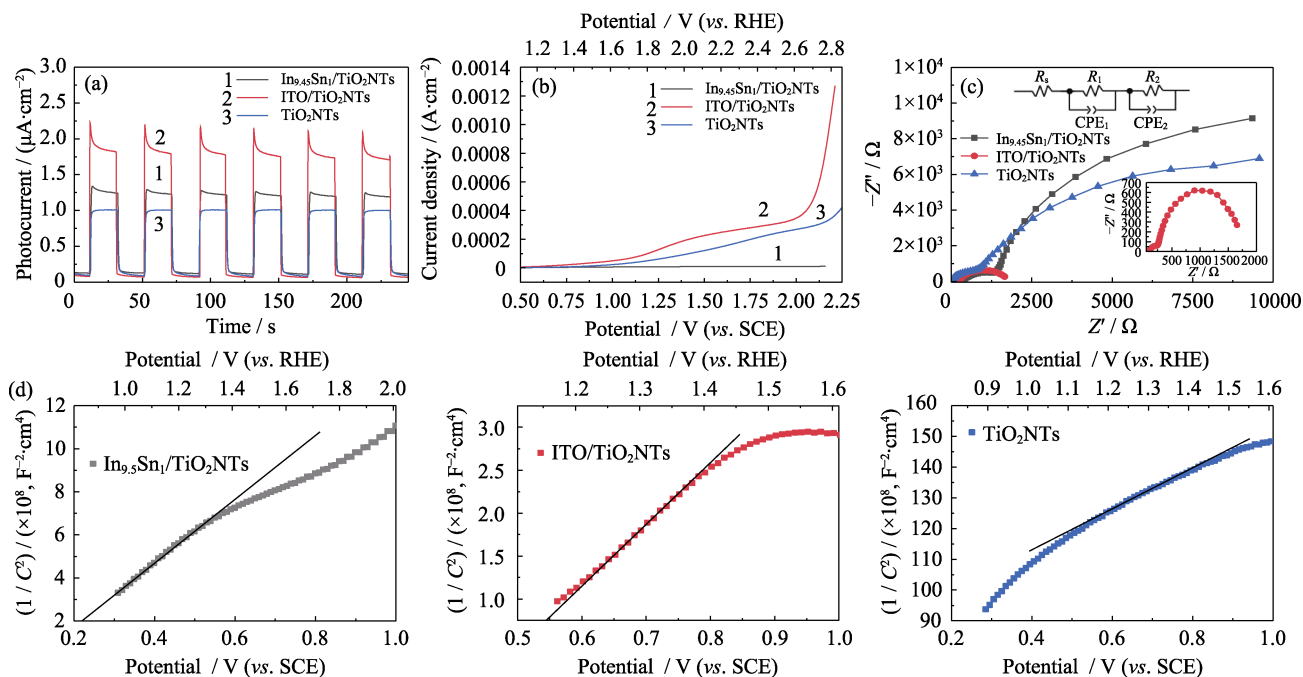


图 7 TiO_2NTs 、 $\text{In}_{9.45}\text{Sn}_1/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 和 $\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 的(a)瞬时光电流密度-时间曲线($i-t$)、(b)光电流密度-电位曲线($J-V$) (扫描速率: 10 mV/s)、(c)电化学交流阻抗谱(EIS)和(d)莫特-肖特基(M-S)曲线

Fig. 7 (a) Instantaneous current density-time curves ($i-t$); (b) Photocurrent density-potential curves ($J-V$) (scanning rate: 10 mV/s); (c) Electrochemical impedance spectra (EIS); (d) Mott-Schottky curves (M-S) of TiO_2NTs , $\text{In}_{9.45}\text{Sn}_1/\text{TiO}_2\text{NTs}$ and $\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{NTs}$

All electrolytes used in the above tests are 0.2 mol/L Na_2SO_4 aqueous solution with pH 7

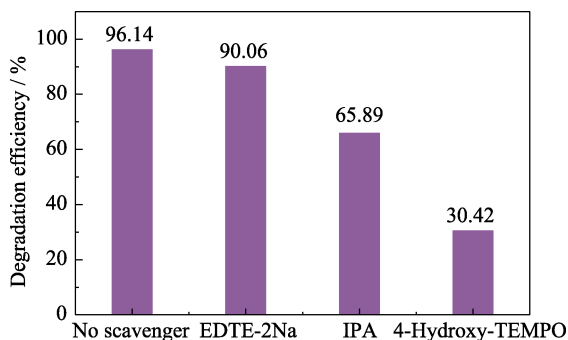


图 8 在可见光照射下,用 EDTA-2Na、异丙醇和氮氧自由基哌啉醇作为捕获剂进行光催化反应期间活性物种的捕获实验

Fig. 8 Tests of active species trapping during the photocatalytic reaction with sacrificial reagents of EDTA-2Na, IPA and 4-Hydroxy-TEMPO under visible optical irradiation

初始降解效率为 96.14%, $\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 的光催化降解效果随着 EDTA-2Na、异丙醇和氮氧自由基哌啉醇的加入而降低,表明所有活性物质都参与了光降解过程,并且对 MB 降解速率的影响顺序为 $\cdot\text{O}_2^- > \cdot\text{OH} > \text{h}^+$ 。

导带(CB)和价带(VB)位置可以用以下公式计算^[42-43]:

$$E_{\text{CB}} = X - E_{\text{e}} - E_{\text{g}}/2 \quad (4)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}} \quad (5)$$

其中, X 是半导体的电负性, E_{CB} 传导带电位, E_{VB} 是价带电位, E_{e} 为氢尺度下自由电子的能量(约 4.5 eV)。 TiO_2NTs 的 E_{CB} 为 -0.25 eV; E_{VB} 为 2.85 eV; ITO 的 E_{CB} 为 -0.97 eV, E_{VB} 为 2.53 eV^[25]。可以用 Z 型异质结较好地解释 MB 的降解机理^[44]。图 9 显示了 $\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 的光催化降解机理。在光催化过程中,模拟太阳光照射到样品表面时,VB 上的电子跃迁至 CB,并在 VB 上生成空穴。ITO 的 E_{CB} 和 E_{VB} 电位比 TiO_2NTs 的低。在 $\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 复合物中,存在合适的能带匹配, TiO_2NTs 的 e^- 可以部分转移到 ITO 表面。它能快速匹配 ITO VB 中的 h^+ ,并促进 ITO CB 中的 e^- 与 TiO_2NTs VB 中的 h^+ 的有效分离。由于 ITO $E_{\text{CB}}(-0.97$ eV (vs. NHE)) 小于 $E(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)(-0.33$ eV (vs. NHE)),所以 O_2 溶于水可还原为 $\cdot\text{O}_2^-$,这得益于电子的强还原能力和材料表面的吸附能力。其次 TiO_2NTs 和 ITO 的 E_{VB} 都高于 $E(\text{OH}^-/\cdot\text{OH})(1.99$ eV (vs. NHE) 和 $E(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH})(2.27$ eV (vs. NHE))^[45],因此, TiO_2NTs 和 ITO 的 VB 中 h^+ 直接将溶液中的 H_2O 氧化成 $\cdot\text{OH}$ ^[46]。分析结果表明, O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$ 参与了光催化降解过程,这与捕获实验结果一致。

为了确定 $\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 中是否存在 Z 型异质结,进行了电荷转移跟踪实验^[24]。在 300 W 氙灯照

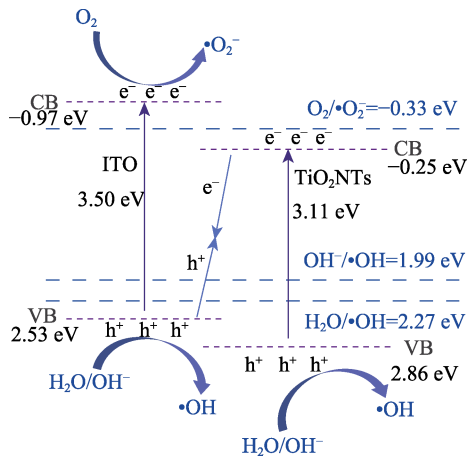


图 9 ITO/TiO₂ 复合材料光催化机理示意图
Fig. 9 Schematic illustration of the photocatalytic mechanism of ITO/TiO₂

射下进行光沉积实验, 将 Pt 和 PbO₂ 沉积到 ITO/TiO₂NTs 上, Pt 纳米颗粒 (还原获得) 的位置为电子转移位置, 而 PbO₂ 颗粒 (氧化获得) 显示了空穴所在的位置。图 10 为光沉积 Pt 纳米颗粒(图 10(a)) 和 PbO₂ 纳米颗粒(图 10(b)) 的 SEM 照片和对应的元素分布图, 结果表明 Pt 和 PbO₂ 成功沉积在 ITO/TiO₂NTs 样品表面^[47]。在图 10(a)中显示 ITO 和 ITO/TiO₂NTs 界面上沉积了许多 Pt 颗粒, 而纯的 TiO₂NTs 上未发现 Pt 沉积, 表明 ITO 的还原性比 TiO₂NTs 强。图 10(b)中 ITO 和 TiO₂NTs 上沉积有 PbO₂ 纳米颗粒。综上所述, 光电子在 ITO 上, 而空穴存在于 ITO 和 TiO₂NTs, ITO 和 TiO₂NTs 可以组合形成 Z 型异质结(如图 9)。

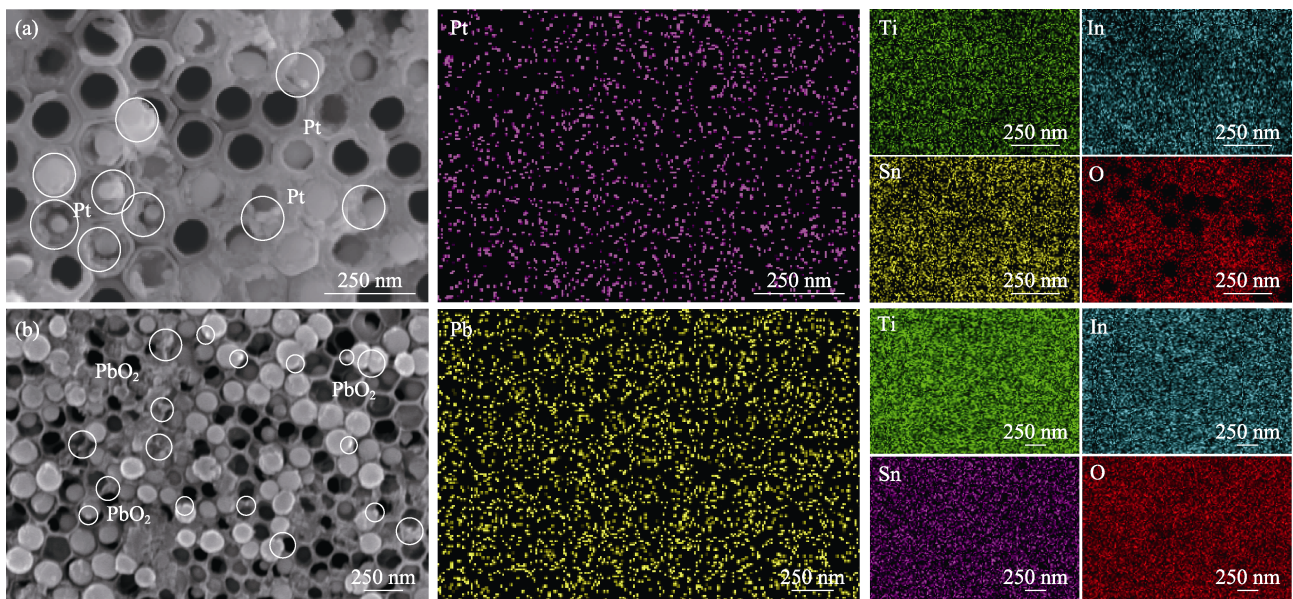


图 10 ITO/TiO₂NTs 上沉积(a) Pt 和(b) PbO₂ 的 SEM 照片和元素分布图
Fig. 10 SEM images and elemental distribution mappings of (a) Pt and (b) PbO₂ deposited on ITO/TiO₂NTs

3 结论

本研究首先通过阳极氧化法、机械液压法和煅烧法成功制备出 ITO/TiO₂NTs 复合材料。对所得样品理化性质和光电化学性能进行表征和对比分析。结果表明:

1)采用机械液压法将 In-Sn 合金压入无定形的 TiO₂NTs 中, 采用松香能去除附着在 TiO₂NTs 表面上没有压入的合金, 煅烧后可以获得 ITO/TiO₂NTs(锐钛矿型)复合光催化材料;

2)加入 ITO 有效提高了 ITO/TiO₂NTs 复合材料的吸光度, 并且显著增加了瞬时光电流密度、电荷转移速率、载流子密度等, 表明加入 ITO 提高了复合材

料的电荷分离率、电子导电性并抑制了电子-空穴对的复合;

3)在 180 min 光照下, ITO/TiO₂NTs 对 MB 的降解效率为 96.14%; 捕获实验结果表明•O₂⁻和•OH 对光催化过程起促进作用, 而 h⁺对光催化降解实验作用较小。

参考文献:

- [1] CHEN J, ZENG T, CHANG S, *et al.* Discharged titanium oxide nanotube arrays coated with Ni as a high-performance lithium battery electrode material. *Energy Technology*, 2022, **10(11)**: 2200494.
- [2] SU C, HONG B Y, TSENG C M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, 2004, **96(3)**: 119.
- [3] BURASO W, LACHOM V, SIRIYA P, *et al.* Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a simple precipitation method and photocatalytic performance. *Materials Research Express*, 2018, **5(11)**: 115003.
- [4] REHAN M, LAI X, KALE G.M. Hydrothermal synthesis of tita-

- nium dioxide nanoparticles studied employing *in situ* energy dispersive X-ray diffraction. *CrystEngComm*, 2011, **13**(11): 3725.
- [5] MAMAGHANI A H, HAGHIGHAT F, LEE C S. Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere*, 2019, **219**: 804.
- [6] SUN H, WANG C, PANG S, *et al.* Photocatalytic TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(12/13): 1440.
- [7] NASSAR Z M, YÜKSELICI M H. The effect of strain and grain size on phonon and electron confinements in TiO₂ thin films. *Physica Status Solidi (b)*, 2018, **255**(6): 1700636.
- [8] CHIGANE M, SHINAGAWA T, TANI J I. Preparation of titanium dioxide thin films by indirect-electrodeposition. *Thin Solid Films*, 2017, **628**: 203.
- [9] VIJAYALAKSHMI R, RAJENDRAN V. Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods. *Archives of Applied Science Research*, 2012, **4**(2): 1183.
- [10] HASHIMOTO K, IRIE H, FUJISHIMA A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, **44**(12R): 8269.
- [11] YOSHIDA T, MISU Y, YAMAMOTO M, *et al.* Effects of the amount of Au nanoparticles on the visible light response of TiO₂ photocatalysts. *Catalysis Today*, 2020, **352**: 34.
- [12] XIA J, DONG L, SONG H, *et al.* Preparation of doped TiO₂ nanomaterials and their applications in photocatalysis. *Bulletin of Materials Science*, 2023, **46**(1): 13.
- [13] AYDIN E B, SEZGINTÜRK M K. Indium tin oxide (ITO): a promising material in biosensing technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2017, **97**: 309.
- [14] BANERJEE S, MANDAL S, BARUA A K, *et al.* Hierarchical indium tin oxide (ITO) nano-whiskers: electron beam deposition and sub-bandgap defect levels mediated visible light driven enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 2016, **87**: 86.
- [15] WEI N, CUI H, WANG X, *et al.* Hierarchical assembly of In₂O₃ nanoparticles on ZnO hollow nanotubes using carbon fibers as templates: enhanced photocatalytic and gas-sensing properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **498**: 263.
- [16] KANEHARA M, KOIKE H, YOSHINAGA T, *et al.* Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(49): 17736.
- [17] NAIK G V, KIM J, BOLTASSEVA A. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range. *Optical Materials Express*, 2011, **1**(6): 1090.
- [18] LI S, LIANG J, WEI P, *et al.* ITO@TiO₂ nanoarray: an efficient and robust nitrite reduction reaction electrocatalyst toward NH₃ production under ambient conditions. *eScience*, 2022, **2**(4): 382.
- [19] DUNG T N, DANG TRAN C, TRINH DUC T, *et al.* Fabrication and characteristics of Zn_{1-x}Sn_xO nanorod/ITO composite photocatalytic films. *Materials Research Express*, 2020, **7**(4): 045504.
- [20] SIVASAKTHI P, SANGARANARAYANAN M V, GURUMALLESH PRABU H. Micro-nanoarchitectures of electrodeposited Ni-ITO nanocomposites on copper foil as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *New Journal of Chemistry*, 2021, **45**(11): 5146.
- [21] CHEN A, BAI S, SHI B, *et al.* Methane gas-sensing and catalytic oxidation activity of SnO₂-In₂O₃ nanocomposites incorporating TiO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, **135**(1): 7.
- [22] WENDERICH K, MUL G. Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: a review. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(23): 14587.
- [23] CHEN L, SONG X L, REN J T, *et al.* Precisely modifying Co₂P/black TiO₂ S-scheme heterojunction by *in situ* formed P and C dopants for enhanced photocatalytic H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **315**: 121546.
- [24] JIANG W, QU D, AN L, *et al.* Deliberate construction of direct Z-scheme photocatalysts through photodeposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(31): 18348.
- [25] SUO J, JIAO K, FANG D, *et al.* Visible photocatalytic properties of Ag-Ag₂O/ITO NWs fabricated by mechanical injection-discharge-oxidation method. *Vacuum*, 2022, **204**: 111338.
- [26] WANG Z, LUO C, ZHANG Y, *et al.* Construction of hierarchical TiO₂ nanorod array/graphene/ZnO nanocomposites for high-performance photocatalysis. *Journal of Materials Science*, 2018, **53**(22): 15376.
- [27] EL JOUAD Z, LOUARN G, PRAVEEN T, *et al.* Improved electron collection in fullerene via caesium iodide or carbonate by means of annealing in inverted organic solar cells. *EPJ Photovoltaics*, 2014, **5**: 50401.
- [28] DANG M T, LEFEBVRE J, WUEST J D. Recycling indium tin oxide (ITO) electrodes used in thin-film devices with adjacent hole-transport layers of metal oxides. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, **3**(12): 3373.
- [29] PAN Q, LI A, ZHANG Y, *et al.* Rational design of 3D hierarchical ternary SnO₂/TiO₂/BiVO₄ arrays photoanode toward efficient photoelectrochemical performance. *Advanced Science*, 2020, **7**(3): 1902235.
- [30] WANG Z, KONG D, WANG M, *et al.* Sealing effect of surface porosity of Ti-P composite films on tinplates. *RSC Advances*, 2019, **9**(23): 12990.
- [31] BAUER F J, BRAEUER P A B, ABMANN S, *et al.* Characterisation of the transition type in optical band gap analysis of in-flame soot. *Combustion and Flame*, 2022, **243**: 111986.
- [32] NIMSHI R E, VIJAYA J J, KENNEDY L J, *et al.* Effective microwave assisted synthesis of CoFe₂O₄@TiO₂@rGO ternary nanocomposites for the synergic sonophotocatalytic degradation of tetracycline and c antibiotics. *Ceramics International*, 2023, **49**(9): 13762.
- [33] SOLTANI T, TAYYEBI A, LEE B K. Enhanced photoelectrochemical (PEC) and photocatalytic properties of visible-light reduced graphene-oxide/bismuth vanadate. *Applied Surface Science*, 2018, **448**: 465.
- [34] GU S, LI W, WANG F, *et al.* Synthesis of buckhorn-like BiVO₄ with a shell of CeO_x nanodots: effect of heterojunction structure on the enhancement of photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **170**: 186.
- [35] CHEN F, YANG Q, YAO F, *et al.* Synergetic transformations of multiple pollutants driven by BiVO₄-catalyzed sulfite under visible light irradiation: reaction kinetics and intrinsic mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **355**: 624.
- [36] GHANNADI S, ABDIZADEH H, RAKHSHA A, *et al.* Sol-electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticle/nanorod array for photoanode of dye-sensitized solar cell. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, **258**: 123893.
- [37] CHINARRO E, MORENO B, JURADO J R. Combustion synthesis and EIS characterization of TiO₂-SnO₂ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(13): 3601.
- [38] CHONG L W, CHIEN H T, LEE Y L. Assembly of CdSe onto mesoporous TiO₂ films induced by a self-assembled monolayer for quantum dot-sensitized solar cell applications. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(15): 5109.
- [39] YANG Y, LIAO S, SHI W, *et al.* Nitrogen-doped TiO₂ (B) nanorods as high-performance anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *RSC Advances*, 2017, **7**(18): 10885.
- [40] ZHOU T, WANG J, ZHANG Y, *et al.* Oxygen vacancy-abundant carbon quantum dots as superfast hole transport channel for vastly improving surface charge transfer efficiency of BiVO₄ photoanode. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **431**: 133414.
- [41] WEI R B, KUANG P Y, CHENG H, *et al.* Plasmon-enhanced photoelectrochemical water splitting on gold nanoparticle decorated ZnO/CdS nanotube arrays. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**(5): 4249.
- [42] LUO X L, CHEN Z Y, YANG S Y, *et al.* Two-step hydrothermal synthesis of peanut-shaped molybdenum diselenide/bismuth vanadate (MoSe₂/BiVO₄) with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of glyphosate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **532**: 456.
- [43] BI Y, YANG Y, SHI X L, *et al.* Full-spectrum responsive photocatalytic activity via non-noble metal Bi decorated mulberry-like BiVO₄. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **83**: 102.
- [44] ZHANG X, CHEN C, JIANG C, *et al.* Construction and mechanism of Ag₃PO₄/UiO-66-NH₂ Z-Scheme heterojunction with enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Letters*, 2021, **151**(3): 734.
- [45] BAO Y, CHEN K. Novel Z-scheme BiOBr/reduced graphene oxide/protonated g-C₃N₄ photocatalyst: synthesis, characterization, visible light photocatalytic activity and mechanism. *Applied Surface Science*, 2018, **437**: 51.
- [46] GUO F, CHEN J, ZHAO J, *et al.* Z-scheme heterojunction g-C₃N₄@PDA/BiOBr with biomimetic polydopamine as electron transfer mediators for enhanced visible-light driven degradation of sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **386**: 124014.
- [47] OHNO T, SARUKAWA K, MATSUMURA M. Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. *New Journal of Chemistry*, 2002, **26**(9): 1167.